

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PCT



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b>  <b>C08J 5/18, C08K 3/34 // B29C 55/02, G11B 5/704</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO95/33787</b>  <b>(43) 国際公開日</b> <b>1995年12月14日(14.12.95)</b>
<b>(21) 国際出願番号</b> <b>PCT/JP95/01093</b> <b>(22) 国際出願日</b> <b>1995年6月5日(05.06.95)</b>  <b>(30) 優先権データ</b> <b>特願平6/148622</b> <b>1994年6月6日(06.06.94)</b> <b>JP</b>  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目6番2号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 榎本直幸(ENOMOTO, Naoyuki)[JP/JP] 西田広泰(NISHIDA, Hiroyasu)[JP/JP] 小松通郎(KOMATSU, Michio)[JP/JP] 〒808 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 石田政久(ISHIDA, Masahisa) 〒143 東京都大田区山王1丁目28番10号 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>添付公開書類</b> <b>国際調査報告書</b>
<b>(54) Title : THERMOPLASTIC RESIN FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</b>  <b>(54) 発明の名称</b> 熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法  <b>(57) Abstract</b>  A thermoplastic resin film excellent in slipperiness, wear resistance and transparency. The film contains 0.005-20 wt.% of specified fine particles of a composite oxide comprising silica and at least one inorganic oxide other than silica. The film is preferably a polyester film having a haze value of 5 % or less. It is suitable for use as magnetic tape, capacitor, photographic film and pressure-sensitive adhesive tape. The film is produced by adding an alkali metal, ammonium or a silicate of an organic base and an alkali-soluble inorganic compound at the same time to an alkali solution with a pH of 9 or above, forming fine composite oxide particles without controlling the pH of the reaction mixture, adding the obtained sol to a thermoplastic resin and/or a reaction system thereof, and forming the resultant mixture into film.		

(57) 要約

滑り性、耐摩耗性と透明性に優れた熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法に関し、該フィルムは樹脂中に、シリカとシリカ以外の無機酸化物の1種または2種以上とからなる特定の複合酸化物微粒子を0.005~20重量%含有する。熱可塑性樹脂はポリエステルフィルムであることが好ましく、熱可塑性樹脂フィルムのヘーズは5%以下であることが好ましい。この熱可塑性樹脂フィルムは磁気テープ、コンデンサー、写真フィルム、粘着テープ、等の用途に好適である。熱可塑性樹脂フィルムは、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを、pH9以上のアルカリ溶液中に同時に添加し、この反応液のpHを制御せずに複合酸化物微粒子を生成させて得られたゾルを、熱可塑性樹脂および/またはその反応系に添加してフィルム加工することにより製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	RU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイランド	MR	モロッコ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

発明の名称

熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法

技術分野

本発明は、表面の滑り性、耐摩耗性および透明性に優れ、かつ、粗大突起の少ない熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法に関するものである。

背景技術

熱可塑性樹脂フィルムは、その優れた物理的および化学的な特性を利用して磁気テープ、コンデンサー、写真用、電気絶縁用、包装材料などに広く用いられている。

従来、これらフィルムの表面に適度の凹凸を与えて表面の滑り性や耐摩耗性を向上させるために、二酸化珪素、二酸化チタン、炭酸カルシウムなどの各種無機化合物の微粒子をフィルム中に含有させる方法が知られており、例えば、日本公開特許昭和61年-98729号公報には、シリカ、炭酸カルシウムなどの粒子を用いる方法が開示され、また、日本公開特許平成1年-284534号公報には、粒子径の異なる2種類のシリカ粒子を組み合わせ用いる方法が開示されている。

これらの方法により滑り性（アンチブロッキング性）や耐摩耗性は、幾分向上するものの、上記無機酸化物粒子はポリエステル等の熱可塑性樹脂との密着性や親和性が十分でないので、フィルムの延伸工程などにおいてフィルムを成形加工した場合に無機微粒子とポリエステルの界面で剥離が生じ、ボイド（空隙）が生成する。このボイドの生成したフィルムは、フィルム自体のヘーズが高くなり、また、磁気テープとして使用する際などの、他の基材やフィルム自体の接触によ

り無機微粒子が脱落したりまたは削れ易く、そのため、滑り性や耐摩耗性が低下すると共にドロップアウト、表面の傷などが発生するなどの問題点を有している。

一方、近年の磁気記録材料の高密度化、小型化等の高機能化の要請に対してはフィルムをさらに薄膜化する必要があり、そのためには、フィルムの延伸倍率や延伸スピードを向上させることが不可欠である。しかしながら、薄膜化を行うことは、前記した無機粒子界面へ応力が集中することにつながり、その結果、粒子界面にボイドが生成し、無機粒子が更に脱落し易い状況になる。

これらの問題点を解決する手段として、日本公開特許昭和63年-304038号公報にはシラン化合物で無機粒子表面を処理する方法が、また、日本公開特許平成4年-309551号公報にはイソシアネート化合物と水溶性ポリエステル化合物を無機粒子表面に修飾した、いわゆる表面改質された粒子を用いた方法が開示されている。

しかしながら、これらの方法を採用してもなお無機粒子とポリエステルの密着性や親和性は十分でなく、ボイド生成の抑制効果、滑り性、耐摩耗性は、いずれも十分な効果を示すには至っていない。

### 発明の開示

本発明の目的は、ボイドの生成が少なく、滑り性、耐摩耗性および透明性に優れた熱可塑性樹脂フィルムを提供すると共に、その製造方法を提供することにある。

本発明に係る熱可塑性樹脂フィルムは、下記不等式〔I〕を満足するシリカとシリカ以外の無機酸化物の1種または2種以上とからなる複合酸化物微粒子を0.005～20重量%含有することを特徴とするものである。但し、式〔I〕中、Sは複合酸化物微粒子の比表面積を、 $D_p$ は該微粒子の平均粒子径を、SGは該微粒子の真比重を表す。

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} \geq 7200 / [Dp(\text{nm}) \times SG] \cdots [I]$$

前記熱可塑性樹脂フィルムは、ポリエステルフィルムであることが好ましい。

前記熱可塑性樹脂フィルムのヘーズは、5%以下であることが好ましい。

本発明に係る熱可塑性樹脂フィルムの製造方法は、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを、pH10以上のアルカリ溶液中に同時に添加し、この反応液のpHを制御せずに複合酸化物微粒子を生成させて得られたゾルを、熱可塑性樹脂および／またはその反応系に添加してフィルム加工することを特徴とするものである。

前記pH10以上のアルカリ溶液中には、シード粒子が分散していてもよい。また、前記熱可塑性樹脂フィルムの製造方法においては、複合酸化物微粒子から、珪素と酸素以外の元素の一部を除去して得られた微粒子が分散したゾルを、熱可塑性樹脂および／またはその反応系に添加することが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る熱可塑性樹脂フィルムおよびその製造方法の最良の形態について説明する。

本発明において熱可塑性樹脂フィルムとは、通常の熱可塑性樹脂を溶融押出し、等でシート化した後、延伸等のフィルム加工したフィルムである。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの熱加工可能な熱可塑性樹脂が挙げられ、必要に応じて他の共重合またはグラフト共重合成分を適宜使用するとよい。また、これら熱可塑性樹脂を積層したいわゆる積層フィルム、または、上記熱可塑性樹脂の1種または2種以上を混合して用いることも好適である。

これらの熱可塑性樹脂の中で、特にポリエステルは、磁気記録材料をはじめ各

種用途に利用され用途が広いので特に好ましい。このポリエステルは、主鎖を構成する繰返し単位がエステル型であるポリマーをいい、各種ジカルボン酸およびその誘導体と各種グリコールおよびその誘導体との縮重合などによって得られる。ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、4, 4-ジカルボキシルジフェニール、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸およびセバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などを、単独でまたは混合して用いることができる。

また、グリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどのアルキレングリコール、または、そのポリマー、1, 4-シクロヘキサンジメタノールおよびネオペンチルグリコールなどを、単独でまたは混合して用いることができる。主鎖の繰返し構造単位の80モル%以上が、テレフタル酸または2, 6-ナフタレンジカルボン酸からなるポリエステルは、化学的特性と力学的特性が優れていることから特に好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂フィルムには、複合酸化物微粒子（以下、コロイド粒子ということがある。）が含有され、該微粒子としては複合酸化物ゾルを原料とするコロイド粒子が好ましい。当該コロイド粒子を構成する複合酸化物は、シリカとシリカ以外の無機酸化物とからなる複合酸化物であり、特に、シリカとシリカ以外の無機酸化物の2種以上からなる複合酸化物が望ましい。当該複合酸化物は、固体酸または固体塩基性等の活性点を有するため後述する熱可塑性樹脂に加えた場合に該樹脂との反応性および密着性が高いため好ましい。

シリカ以外の無機酸化物としては、例えば、周期表の1A族、2A族、2B族、3A族、3B族、4A族、4B族、5A族、5B族、6A族の金属または非金属の元素の酸化物を挙げることができ、具体的には、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、

$\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$  等の1種または2種以上を用いることが好ましい。

複合酸化物コロイド粒子は前記不等式〔I〕を満足することが必要である。

複合酸化物コロイド粒子の比表面積（S）は、ゾルを凍結乾燥させた後、110℃で乾燥した試料について、BET法により測定される。また、平均粒子径（Dp）は、レーザー光散乱法粒度分布測定法により、また、真比重（SG）は、JIS Z 8804-1960法に準じてコロイド水溶液の比重を測定し、固形分濃度から換算して求める方法に基づいて測定される。

本発明において、前記不等式〔I〕を満足するためには、上記無機酸化物に対するシリカの複合割合（モル比）は、0.1乃至2.0の範囲が適当である。この比が2.0を越えると、複合酸化物コロイド粒子の比表面積（S）および細孔径が小さくなり、一方、0.1未満では、コロイド粒子の比表面積（S）は殆ど増加しなくなり、細孔の生成が少なくなる。

本発明において、複合酸化物コロイド粒子は球形状で、平均粒子径（Dp）が10～2000nm、特に、50～1000nmの範囲にあるものが好ましく、更に、100～600nmの範囲にあるものが好ましい。平均粒子径が2000nmを越えるとフィルムのヘーズが上昇すると共にフィルム表面の突起高さが大きくなり、磁気記録材料として用いた場合、電磁変換特性が低下するので好ましくない。一方、10nm未満では、フィルム表面の滑り性および耐摩耗性が半減して好ましくない。

上記不等式を満足する複合酸化物コロイド粒子は粒子内部に平均細孔直径が50Å以上、好ましくは60Å以上、更に好ましくは100Å以上の大きな細孔を有し、大きい比表面積を有していることが望ましい。従って、熱可塑性樹脂の重

合または混合段階において該粒子内部の細孔にこの熱可塑性樹脂が混入すると考えられ、複合酸化物コロイド粒子と熱可塑性樹脂との複合化が図られ、樹脂との密着性および親和性が向上する。このため、ボイドの生成を抑制することができ、透明性を維持することができると共に、コロイド粒子の脱落を防止することができる。なお、コロイド粒子の平均細孔直径は、低温示差熱装置により、島津評論、Vol. 47, No. 3, P. 307 (1990)に記載された方法に準じて、平均細孔直径と最初の融解温度との検量線を作成して、最初の融解温度の測定により求められる。また、通常行われている窒素による細孔分布測定装置で測定しても同様の結果が得られる。

一方、上記不等式が成り立たない場合、即ち、粒子の多孔性が低い場合、熱可塑性樹脂がコロイド粒子の内部に進入しにくいため、密着性が低くなり、コロイド粒子の近傍にボイドが生成し易くなる。このフィルムはヘーズが高く、粒子が容易に脱落し、本発明の所望の効果が得られない。また、該粒子の細孔が、平均細孔直径  $50 \text{ \AA}$  よりも小さい場合にも同様の傾向を示す。

本発明の熱可塑性フィルムのヘーズは5%以下、特に3%以下が好ましく、2%以下が更に好ましい。ヘーズが5%以上では透明性が悪いため、包装材料等の透明性を要求される用途において不具合が生じるため好ましくない。該フィルムのヘーズを低下させるには、該フィルムと含有されるコロイド粒子の屈折率の差を減少させることが不可欠であり、その差を $\pm 0.10$ の範囲、好ましくは $\pm 0.05$ 、更に好ましくは $\pm 0.03$ の範囲になるように複合酸化物コロイド粒子の屈折率を調整するのがよい。該コロイド粒子の屈折率の調整方法としては、上記した各種シリカ以外の無機酸化物を適宜選択し、複合化することにより達成することができる。通常、該複合酸化物コロイド粒子の屈折率は $1.42 \sim 1.80$ の範囲に調整することができる。

本発明に係る複合酸化物コロイド粒子のモース硬度は通常 $3.5 \sim 9$ の範囲と

なる。

また、該熱可塑性樹脂フィルムを磁気記録材料として用いた場合、走行安定性および電磁変換特性などの特性が良好であると同時にフィルムの磨耗、および磁気ヘッドの磨耗が少なく長寿命でなければ高性能高信頼性の要求を満たすことができない。本発明において用いる複合酸化物微粒子を含有するフィルムは、フィルムの耐磨耗性および磁気ヘッドの耐磨耗性が非常に高く耐久性に優れることを特徴とする。耐磨耗性が高い理由については定かではないが、一つに前記したように粒子の脱落が少ないこと、および、前記したように粒子と該樹脂が複合化されているため、粒子の見かけの硬度が低下し、フィルムおよびヘッドを傷つけにくくなっているものと考えられる。

本発明の熱可塑性樹脂フィルムにおいて、複合酸化物コロイド粒子の含有量は、0.005～20重量%、特に、0.01～5重量%の範囲であることが好ましい。含有量が0.005重量%未満の場合は、ポリマー中の粒子数が少なすぎるため、フィルム表面の突起密度が低くなり、滑り性および耐摩耗性が不十分となる。一方、添加量が20重量%を越える場合は、熱可塑性樹脂の特性が損なわれると同時に、更に機能が向上することがなく経済的でない。また、樹脂中におけるコロイド粒子の分散性が悪化する虞があり好ましくない。なお、本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、必要に応じて該複合酸化物コロイド粒子以外の無機酸化物微粒子を併用して含有することができる。

次に、熱可塑性樹脂フィルムの製造方法を説明するが、先ず、複合酸化物微粒子の製造方法について説明する。

複合酸化物微粒子は、例えば、本願の出願人が先に出願した日本公開特許平成5年-132309号公報に記載されているゾルの製造方法に準じて製造することができる。即ち、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを、pH9以上のアルカリ溶液中に同時に添加し、こ

の反応液のpHを制御せずにコロイド粒子を生成させることにより複合酸化物ゾルを製造することができる。特に、pH 9以上の範囲、好ましくはpH 9～pH 12、更に好ましくはpH 9～pH 11の範囲のアルカリ溶液中に上記無機化合物を添加し、この反応液のpHを制御せずにコロイド粒子を生成させることが好ましい。pH 9以下では小粒子が発生し易く、粒度分布がブロードになるので好ましくない。

前記アルカリ金属の珪酸塩としては、例えば、珪酸ナトリウム（水ガラス）や珪酸カリウムが用いられる。有機塩基としては、例えば、テトラエチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類を挙げることができ、アンモニウムの珪酸塩または有機塩基の珪酸塩には、珪酸液にアンモニア、第4級アンモニウム水酸化物、アミン化合物などを添加したアルカリ性溶液も含まれる。また、珪素の有機化合物、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどを用いてもよい。特に、珪酸ナトリウムなどの無機化合物は、工業的に入手し易く、また安価なことから好適である。

また、アルカリ可溶の無機化合物としては、前記した金属または非金属のオキソ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩を挙げることができ、より具体的には、アルミン酸ナトリウム、四硼酸ナトリウム、炭酸ジルコニルアンモニウム、アンチモン酸カリウム、錫酸カリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、磷酸ナトリウム亜鉛酸ナトリウムなどが好適であり、また、これらの金属または非金属のアルコキシド化合物、キレート化合物を用いてもよい。

前記日本公開特許平成5年-132309号公報に準じて、シード粒子が分散したpH 9以上の分散液中に、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪

酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを同時に添加し、この分散液のpHを制御せずにシード粒子を核として複合酸化物の粒子成長を行わせることにより複合酸化物ゾルを製造することもできる。当該シード粒子としては、特に制限はなく、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  または  $\text{ZrO}_2$  等の無機酸化物、またはこれらの複合酸化物のゾルを用いることができる。

特に、前記製造方法によって得られたシリカとシリカ以外の無機酸化物からなる複合酸化物微粒子を用いると粒子内の細孔径が大きくなることから好ましい。これらシード粒子を用いても粒子成長せしめることにより、粒度分布が均質になり、また、粒子形状も球形になるため、シード粒子の粒度分布は予め均質である必要はなく、また粒子形状は球形である必要はない。

シード粒子の平均粒子径は、500 nm以下、特に300 nm以下が好ましく、100 nm以下が更に好ましい。粒子径が500 nm以上では、可視光領域での散乱が大きくなるため、このシード粒子を用いて調整したゾルをフィルムに含有させると透明性が悪化する。また、本発明に用いるコロイド粒子は、前記したように直径の大きい細孔を有するため、樹脂が粒子内部に進入し、複合化されるため、粒子自体の屈折率が粒子の外側程、傾斜的に樹脂の屈折率に近くなる特異的な性質を有している。

これらの製造方法で得られる複合酸化物ゾルは、珪素と珪素以外の無機酸化物構成元素が酸素を介して結合した網目構造のコロイド粒子であり、 $^{29}\text{Si-NMR}$ で測定することにより珪素と珪素以外の無機酸化物が結合していることを確認できる。また、FT-IRで測定すると $\text{Si-O-Si}$ 結合に帰属する波数1210  $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が少なく、珪素と珪素以外の無機酸化物が結合していることを確認できる。このようなコロイド粒子は前記不等式〔I〕を満足し、該コロイド粒子は多孔質である。

上記多孔質の複合酸化物コロイド粒子から珪素と酸素以外の元素の少なくとも

一部を選択的に除去することにより、一層多孔質で比表面積の大きいコロイド粒子を得ることができる。具体的な除去方法としては、複合酸化物中の元素を鉍酸や有機酸を用いて溶解除去したり、あるいは、陽イオン交換樹脂と接触させてイオン交換除去する。但し、過度に除去するとコロイド粒子の強度が弱くなり、遂にはその形状を保持することができなくなる。従って、最終的な無機酸化物に対するシリカの複合割合（モル比）を、概そ1000以下にすることが望ましい。

なお、これらの複合酸化物微粒子は前記したアルカリ元素および／またはアルカリ土類元素をコロイド粒子内に多量に含んでいるが、その一部を他の金属または非金属の元素に置換することもできる。具体的な置換方法としては、コロイド粒子内に含まれるアルカリ元素および／またはアルカリ土類元素を鉍酸、有機酸、陽イオン交換樹脂にて除去した後、置換させる元素を導入したり、コロイド溶液に置換させる元素の塩などを加えてイオン交換する方法などが挙げられる。置換させる元素には格別の制限はないが、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、ZnおよびAlなどの元素は、樹脂に添加した際、樹脂との親和性が向上するので特に好ましい。

上記製造方法で得られる複合酸化物ゾルは、減圧蒸留法、限外濾過法などの公知の方法により、分散媒としての水を有機溶媒と置換してオルガノゾルとすることも可能である。有機溶媒としては、例えば、アルコール、グリコール、エステル、ケトン、芳香族系などの溶媒を使用することができ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、アセトン、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、などの有機溶媒を例示することができる。また、コロイド粒子表面を各種表面改質剤で処理することにより樹脂との親和性を更に向上させることができる。表面改質剤としては、例えば、テトラエトキシシラン、

トリイソプロポキシアルミニウムなどのアルコキシド化合物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤、ノニオン系、カチオン系、アニオン系などの低分子または高分子界面活性剤、脂肪酸の金属塩、ナフテン酸の金属塩などの金属石鹸塩などが挙げられる。

本発明において、複合酸化物ゾルを熱可塑性樹脂に添加する方法としては、特に限定されるものでなく、熱可塑性樹脂フィルム製造工程のいずれかの段階において公知の方法を採用し得る。例えば、ベント式成形機などの成形機を用いてポリマーへ練り混む方法、または、ポリマー重合時に添加する方法を挙げることができる。特に、重合時に添加する方法はポリマー中での分散性に優れ、好ましい。この様な重合段階で添加する方法としては、例えば、エチレングリコールを分散媒とする複合酸化物ゾルをポリエステル反応系に添加して縮重合させればよく、該ゾルはポリエステル製造過程のエステル交換またはエステル化反応前から縮重合反応初期の間に添加すればよい。

熱可塑性樹脂の製造方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、ポリエステルの製造方法としては、芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させる所謂直接重合法、芳香族ジカルボン酸のジメチルエーテルとグリコールとをエステル交換反応させる所謂エステル交換法など、任意の製造法を採用することができる。また、ポリエステル合成時に使用する触媒などの一部または全部を反応工程で析出させる方法を併用することも好ましい。このような方法としては、公知の方法を採用することができ、例えば、日本公開特許平成1年-161025号公報などに開示されている方法を用いることができる。

熱可塑性樹脂フィルムの延伸方法としては特に限定されるものでなく、公知の方法を採用し得る。例えば、樹脂を溶融押出してシート化した後、一軸または二軸延伸を行いフィルムを得ることができる。延伸（薄膜化）方法としては、公知の方法を採用することができ、例えば、逐次または同時延伸法、チューブ法、ソ

ーン延伸法、インフレーション法、Tダイ法、キャストリング法、分散液キャストリング法などが挙げられる。また、延伸温度としては、一般的に該樹脂の結晶分散温度付近または、ガラス転移温度近辺で行うと分子配向性のよい配向フィルムが得られ、また融点近傍の温度で延伸を行うと分子配向がほとんど起こらず無配向フィルムを得ることができる。なお、該熱可塑性樹脂フィルムとしては、配向フィルムおよび無配向フィルムのいずれでもよいが、一般的に分子配向度が増加すると弾性率、機械的強度なども増加するため、配向フィルムが特に好ましい。延伸倍率としては、各方向に2～10倍程度が好適であり、その後、更に縦および／または横方向に1.01～5倍程度延伸を加えてもよい。このようにして得られたフィルムは、ガラス転移温度以上ではゴム弾性的な収縮力を発生し、熱収縮する。このような熱収縮を避けるために熱固定を行いフィルム中の構造を固定することで熱強度が強くしかも熱安定性に優れたフィルムとすることができる。熱固定の方法としては、例えば、ヒーター間にフィルムを通して行う方法、ゾーン熱処理法などが挙げられる。該フィルムの厚さは通常0.5～500 $\mu$ m程度の範囲に適宜調節することができる。なお、該熱可塑性樹脂フィルムとしては一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムのいずれでもよいが、二軸延伸フィルムが特に好適である。

このようにして得られた配向および／または無配向熱可塑性樹脂フィルムは、各用途に応じて公知の方法により種々の後処理を行い、磁気テープ、コンデンサー、写真フィルム、粘着テープ、スタンピングホイル、電気絶縁材料、包装材料、ハードディスク、フレキシブルディスク、プリント回路基板、製版材料、印刷材料、導電性フィルム、建築材料などとして用いることができる。

次に実施例を示してこの発明を詳述するが、これらの実施例は例示に過ぎない。本発明の熱可塑性樹脂フィルムを製造する場合、以下に記した実施例で用いた以

外の熱可塑性樹脂や複合酸化物微粒子を使用することができる。それ故、この実施例により本発明を限定的に解釈してはならない。この発明の範囲は請求の範囲によって示され、明細書本文には何ら拘束されない。また、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、全て本発明の範囲内のものである。

#### 〔複合酸化物微粒子の製造〕

##### 参考例 1

市販のシリカゾル（触媒化成工業製、カタロイド S I - 1 2 0 P、シリカ濃度：20 重量%、平均粒子径：120 nm）32 g と純水 608 g の混合液に、5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 12.5 に調整した後、80℃ に加温した。続いて、この母液に  $\text{SiO}_2$  として 1.5 重量% の珪酸ナトリウム水溶液 2565 g と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として 0.5 重量% のアルミン酸ナトリウム水溶液 5596 g とを同時に 20 時間かけて添加した。その間、反応液の温度を 80℃ に保持した。添加終了後、反応液を 1 時間攪拌した後、室温まで冷却し、複合酸化物コロイド水溶液を限外濾過膜（旭化成工業製、S I P - 1 0 1 3）にて水洗し、酸化物として 20 重量% のコロイド水溶液とした。

この複合酸化物コロイド水溶液中に分散したコロイド粒子の平均粒子径は、310 nm であり、該コロイド粒子の比表面積は、 $12.1 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、該コロイド粒子内の平均細孔径は、12 nm であった。

続いて、該コロイド水溶液にエチレングリコールを加えてロータリーエバポレーターにて 100℃ で溶媒置換を行い、酸化物として 20 重量% のエチレングリコールを分散媒とする  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$  : 47.5 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 32.5 重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  : 20.0 重量% であった。

このコロイド粒子の FT-IR の測定結果は、波数  $1210 \text{ cm}^{-1}$  に現れる S

i-O-Si結合に相当する吸収ピークが波数 $930\text{ cm}^{-1}$ 近傍にシフトしており、また、 $^{29}\text{Si}$ -NMRの測定結果は、4個のSiが配位した珪素は $-110\text{ PPM}$ のケミカルシフトにピークが現れるのに対し、 $-110\text{ PPM}$ のケミカルシフトのピークは小さく、Alが配位した珪素の $-90\text{ PPM}$ 近傍に大きなピークが現れている。

この様にして得られた複合酸化物ゾルの調製条件を表1に示す。また、複合酸化物ゾルの性状を次の方法により測定し、その結果を表2と表3に示す。

(1) コロイド粒子の平均粒子径

コロイド溶液を蒸留水で希釈し、レーザー光散乱法粒度分布測定装置 (Hiac/Royco製、NICOMP-370) にて測定した。

(2) コロイド粒子の変動係数SD (%)

同上の測定装置で測定した。但し、 $\text{SD}(\%) = (\text{標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$ である。

(3) コロイド粒子の比表面積

コロイド水溶液を凍結乾燥機で乾燥させた後、 $110^\circ\text{C}$ で20時間乾燥した試料について、比表面積測定装置 (カウンタークロム製、マルチソープ12) を用いて窒素吸着法 (BET法) により測定した。

(4) コロイド粒子の真比重

酸化物として20重量パーセントの複合酸化物コロイド水溶液について、JIS Z 8804-1960法に準じてコロイド水溶液の比重を測定し、該コロイド水溶液の固形分濃度から換算して求めた。

(5) コロイド粒子の組成

コロイド水溶液をICP (誘導結合プラズマ発光分光分析装置) (セイコー電子製、SPS1200A) を用いてコロイド粒子の組成を測定した。

(6) コロイド粒子の細孔容積

コロイド水溶液を凍結乾燥機にて乾燥させた後、110℃で20時間乾燥した試料について、細孔分布測定装置（カウンタークロム製、トートソープ6）にて窒素を用いて測定した。

#### （7）コロイド粒子の平均細孔径

コロイド水溶液をロータリーエバポレーターを用いて、酸化物として40重量%の複合酸化物コロイド水溶液とした試料について、低温示差熱分析装置（理学電機製）を用いて、島津評論、Vol. 47, No. 3, P. 307 (1990)に記載された方法に準じて測定した。

#### （8）コロイド粒子の屈折率

コロイド水溶液を屈折率測定装置（アタゴ製、RX-1000）を用いて測定し、固形分濃度から換算して微粒子の屈折率を求めた。

#### （9）コロイド粒子の吸油量

コロイド水溶液を凍結乾燥機にて乾燥させた後、110℃で20時間乾燥した試料について、JIS-K5101-21に準じて、アマニ油により測定した。

#### （10）コロイド粒子の灼熱減量

コロイド水溶液を凍結乾燥機にて乾燥させた後、110℃で20時間乾燥した試料について、1000℃で1時間焼成して重量減少を求めた。

#### （11）コロイド粒子の結晶性

コロイド水溶液を凍結乾燥機で乾燥させた後、110℃で20時間乾燥した試料について、高出力X線回折装置（理学電機製、RINT-1400）を用いて結晶形の定性を行った。

#### （12）コロイド粒子の赤外光吸収特性

コロイド水溶液を凍結乾燥機で乾燥させた後、110℃で20時間乾燥した試料について、FT-IR（日本電子データム製、JIR-5500）にて測定した。

### (13) コロイド粒子の構造特性

コロイド水溶液を凍結乾燥機で乾燥させた後、110℃で20時間乾燥した試料について、NMR（日本電子製、JNM-EX270）を用いて、 $^{29}\text{Si}$ により測定した。

#### 参考例2

市販のシリカゾル（触媒化成工業製、カタロイドSI-45P、シリカ濃度：40重量%、平均粒子径：45nm）25gと純水975gの混合液に、5重量%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH12.5に調整した後、80℃に加温した。続いて、この母液に $\text{SiO}_2$ として3重量%の珪酸ナトリウム水溶液9800gと $\text{ZrO}_2$ として2重量%の炭酸ジルコニルアンモニウム水溶液9800gとを同時に20時間かけて添加した。それ以後の操作は、参考例1と同様にして、エチレングリコールを分散媒とする酸化物として20重量%の $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$ ：49.5重量%、 $\text{ZrO}_2$ ：33.5重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ ：17.0重量%であった。

#### 参考例3

市販のシリカゾル（触媒化成工業製、カタロイドSI-160P、シリカ濃度20重量%、平均粒子径160nm）62.5gと純水1187.5gの混合液に5重量%水酸化カリウム水溶液を加えてpH12.5に調整した後、60℃に加温した。続いて、この母液に $\text{SiO}_2$ として3重量%の珪酸カリウム水溶液9807gと $\text{ZnO}$ として1重量%の亜鉛酸アンモニウム水溶液6538gとを同時に25時間かけて添加した。添加終了後、反応液を1時間攪拌した後、室温まで冷却し、複合酸化物コロイド水溶液を限外濾過膜（旭化成工業製、SIP-1013）にて水洗し、酸化物として10重量%のコロイド水溶液とした。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$ ：60重量%、 $\text{ZnO}$ ：22重量%、 $\text{K}_2\text{O}$ ：18重量%であった。

続いて、該コロイド水溶液に強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化成製、DAIA ION、SK1B）をpH8になるまで徐々に加えた後、該イオン交換樹脂を取り除いた。その後は、参考例1と同様の操作を行い、エチレングリコールを分散媒とする酸化物として20重量%の $\text{SiO}_2 - \text{ZnO} - \text{K}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$  : 73重量%、 $\text{ZnO}$  : 19.5重量%、 $\text{K}_2\text{O}$  : 7.5重量%であった。

#### 参考例4

80℃に加温した0.1重量%の水酸化ナトリウム水溶液（pH12.5）400g中に $\text{SiO}_2$ として2重量%の珪酸ナトリウム水溶液1800gと $\text{Al}_2\text{O}_3$ として0.5重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液2400gとを同時に5時間かけて添加した。その後は、参考例1と同様の操作を行い、エチレングリコールを分散媒とする酸化物として20重量%の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$  : 62.5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 23.5重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  : 14重量%であった。

#### 参考例5

参考例4で得られた $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾル（固形分濃度20重量%）50gと純水350gの混合液に5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH11.5に調整した後、90℃に加温した。続いて、この母液に $\text{SiO}_2$ として1重量%の珪酸ナトリウム水溶液15600gと $\text{Al}_2\text{O}_3$ として0.5重量%のアルミン酸ナトリウム水溶液11540gとを同時に20時間かけて添加した。それ以後の操作は、参考例1と同様にして、エチレングリコールを分散媒とする酸化物として20重量%の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$  : 58.5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 26重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  : 15.5重量%であった。

#### 参考例6

90℃に加温した $\text{SiO}_2$ として1重量%の珪酸カリウム水溶液1000g中に、 $\text{SiO}_2$ として2重量%の珪酸カリウム水溶液4950gと $\text{Sb}_2\text{O}_5$ として3.5重量%のアンチモン酸カリウム水溶液707gとを同時に2時間かけて添加した。その後は、参考例1と同様に洗浄、濃縮し、酸化物として20重量%のコロイド水溶液とした。この複合酸化物コロイド水溶液中に分散したコロイド粒子の平均粒子径は28nmであった。続いて、この母液に $\text{SiO}_2$ として2重量%の珪酸カリウム水溶液88910gと $\text{Sb}_2\text{O}_5$ として3.5重量%のアンチモン酸カリウム水溶液12700gとを同時に28時間かけて添加した。

それ以後の操作は、参考例1と同様にして、エチレングリコールを分散媒とする酸化物として20重量%の $\text{SiO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$  : 75重量%、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  : 20重量%、 $\text{K}_2\text{O}$  : 5重量%であった。

#### 参考例7

参考例6で得られた $\text{SiO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾル（固形分濃度20重量%）50gと純水950gの混合液に5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH12.5に調整した後、95℃に加温した。続いて、この母液に $\text{SiO}_2$ として1重量%の珪酸ナトリウム水溶液12570gと $\text{TiO}_2$ として2重量%のジ-n-ブトキシ・ビス（トリエタノールアミナト）チタン水溶液4190gとを同時に18時間かけて添加した。その間、反応液の温度を95℃に保持した。添加終了後、反応液を1時間攪拌した後、室温まで冷却し、複合酸化物コロイド水溶液を限外濾過膜（旭化成工業製、SIP-1013）にて水洗し、水を分散媒とする酸化物として20重量%の $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$  : 54.5重量%、 $\text{TiO}_2$  : 35.5重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  : 10重量%であった。

#### 参考例8

参考例1で得られた $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾル300gと純水11700gの混合液を攪拌しながら、これに0.01重量%の塩化カルシウム水溶液6000gを徐々に加えながら、限外濾過膜（旭化成工業（株）製、SIP-1013）にて、複合酸化物コロイド粒子に含まれるNaイオンとCaイオンをイオン交換処理した。その後、純水1500gを加えながら水洗し、濃縮して酸化物として10重量%のコロイド水溶液とし、更に、参考例1と同様にして、エチレングリコールで溶媒置換を行い、エチレングリコールを分散媒とする酸化物として20重量%の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 複合酸化物ゾルを得た。このコロイド粒子の組成は、 $\text{SiO}_2$  : 48重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 33重量%、 $\text{CaO}$  : 15重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  : 4重量%であった。

表 1

<u>シード粒子</u>		<u>調整条件</u>	
<u>種類</u>	<u>平均粒子径</u>	<u>温度</u>	<u>複合割合</u>
	(nm)	(℃)	(モル比)
参考例1 $\text{SiO}_2$	120	80	2.3
参考例2 $\text{SiO}_2$	45	80	3.1
参考例3 $\text{SiO}_2$	170	60	4.1
参考例4 —	—	80	5.1
参考例5 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	52	90	5.1
参考例6 —	—	95	19.5
参考例7 $\text{SiO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$	100	95	4.2
参考例8 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	290	室温	2.3

表 2

	種 類	平均粒径	C V	比表面積	真比重	$S \times D_p \times SG$
		(Dp)		(S)	(SG)	
		(nm)	(%)	(m <sup>2</sup> /g)		
参考例 1	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O	310	19	12.1	2.87	10765
参考例 2	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	170	18	21.6	3.80	13954
参考例 3	SiO <sub>2</sub> -ZnO-K <sub>2</sub> O	500	20	8.7	3.62	15747
参考例 4	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O	52	38	121.0	2.84	17869
参考例 5	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O	120	15	54.9	2.86	18842
参考例 6	SiO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O	100	11	76.2	3.40	25908
参考例 7	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	290	24	33.2	3.37	32446
参考例 8	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-CaO	320	10	12.5	3.25	13000
比較例 1	SiO <sub>2</sub>	500	18	5.5	2.21	6077

表 3

	結晶形	灼熱減量	細孔容積	細孔径	吸油量	屈折率
		(wt%)	(ml/g)	(nm)	(ml/100g)	
参考例 1	無定形	18	0.31	12	28	1.54
参考例 2	無定形	20	0.34	20	37	1.65
参考例 3	無定形	17	0.39	37	35	1.59
参考例 4	無定形	28	0.40	7	69	1.51
参考例 5	無定形	23	0.43	10	68	1.52
参考例 6	無定形	30	0.38	18	73	1.54

参考例 7	無定形	18	0.29	54	38	1.65
参考例 8	無定形	17	0.30	11	29	1.57
比較例 1	無定形	3	0.10	無	8	1.45

### 〔熱可塑性樹脂フィルムの製造〕

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレート 100 部、エチレングリコール 70 部、およびエステル交換触媒として酢酸カルシウム 0.01 部、重縮合触媒として三酸化アンチモン 0.03 部を加えて 220℃まで昇温して理論上のメタノールを留去し、エステル交換反応を終了した。続いて、系内にリン酸トリメチル 0.04 部および参考例 1 で製造したエチレングリコールを分散媒とする  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  複合酸化物ゾル 0.1 部を添加した。次いで、系内を減圧し 1 mmHg の減圧下、温度 290℃でエチレングリコールを留去し 4 時間、重縮合反応を行い、固有粘度 0.62 のポリエステルを得た。固有粘度はポリエステルをフェノールとテトラクロロエタンの混合溶媒に溶解し、25℃でオストワルド粘度計により測定した。得られたポリエステルを押出し機で 290～300℃にてシート化し、90℃で縦方向に 3.5 倍延伸後、130℃で横方向に 3.5 倍延伸した後、210℃で熱処理を行い、厚さ 13  $\mu\text{m}$  の複合酸化物コロイド粒子を含有するポリエステルフィルムを得た。

得られたフィルムのヘーズを測定するために、ヘーズメーター（スガ試験機製）を用いて ASTM-D-1003-59 に準じて測定したところ、このフィルムのヘーズは 0.7% であった。このフィルムを透過型電子顕微鏡で観察したところ、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて少なく、ポリエステルとの密着性は良好であった。また、凝集粒子などは観察されず、分散状態も良好であった。更に、スリップテスターを用いて静摩擦係数を測定したところ、1.0 以

下であり優れた滑り性を示した。

このようにして得られたフィルムの性状を、次の方法により測定、観察し、その結果を表4に示す。

(1) フィルムのヘーズ

ASTM-D-1003-59に準じて、積分球式ヘーズメーター（スガ試験機社製）を用いて測定した。

(2) フィルムの滑り性

ASTM-D-1894Bに準じて、スリップテスター（東洋テスター製）を用いて静摩擦係数（ $\mu S$ ）を測定した。

(3) 表面粗さ：Ra（ $\mu m$ ）

JIS-B-8601に準じて、触針式面粗さ計（東京精密製）を用いてカットオフ値0.08mm、測定長0.5mmの条件にて測定した。

(4) ボイド

フィルム小片をエポキシ樹脂にて固定成形し、ミクロトームにて約200Åの厚みの超薄切片を作成する。この試料について透過式電子顕微鏡（日立製作所製）にてフィルム中のコロイド粒子の断面を観察し、少なくとも100個の該粒子の長径Aとボイド（空隙）の長径Bを測定し、両者の長径の比率（ $B/A$ ）を求めた。なお、表4中の記号の意味は次の通りである。

◎・・・ $B/A$ が1.0～1.05でボイド生成が認められないか、または、

極めて少ないもの

○・・・ $B/A$ が1.05～1.2でボイド生成が少ないもの

△・・・ $B/A$ が1.2～1.5でボイド生成が多いもの

×・・・ $B/A$ が1.5以上でボイド生成が極めて多いもの

(5) コロイド粒子の分散性

同上の方法により透過式電子顕微鏡にて分散状態を観察した。なお、表4中の

記号の意味は次の通りである。

○・・・凝集粒子はほとんど観察されないもの

△・・・わずかに凝集粒子が観察されるもの

×・・・凝集粒子が極めて多いもの

### 実施例 2

参考例 2 で得られた  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  複合酸化物ゾル 0.2 部を用い、実施例 1 と同様にして複合酸化物コロイド粒子を含有するポリエステルおよびポリエステルフィルムを得た。

得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに良好であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて少なく、ポリエステルとの密着性は良好であった。

### 実施例 3

参考例 3 で得られた  $\text{SiO}_2 - \text{ZnO} - \text{K}_2\text{O}$  複合酸化物ゾル 0.05 部と参考例 2 で得られた  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  複合酸化物ゾル 0.1 部を用い、実施例 1 と同様にして複合酸化物コロイド粒子を含有するポリエステルおよびポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに良好であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが少なく、ポリエステルとの密着性は良好であった。

### 実施例 4

参考例 4 で得られた  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  複合酸化物ゾル 0.4 部を用い、実施例 1 においてジメチルテレフタレートの代わりにジメチルー 2,6-ナフタレート 126 部とした以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物コロイド粒子を含有する固有粘度 0.65 のポリエステルを得た。

得られたポリエステルを押出し機で 295℃にてシート化し、140℃で縦方向に 2.7 倍延伸し、135℃で横方向に 4.5 倍延伸した後、210℃で熱処

理を行った。続いて、このフィルムを150℃で縦方向に1.5倍再延伸後、230℃で熱処理を行いながら横方向に1.1倍延伸し、厚さ4μmの複合酸化物コロイド粒子を含有するポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに良好であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて少なく、ポリエステルとの密着性は良好であった。

#### 実施例 5

参考例5で得られた $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾル0.3部を用い、実施例4と同様にして複合酸化物コロイド粒子を含有するポリエステルおよびポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに良好であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて少なく、ポリエステルとの密着性は良好であった。

#### 実施例 6

参考例6で得られた $\text{SiO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾル0.3部を用い、実施例5と同様にして複合酸化物コロイド粒子を含有する固有粘度0.65のポリエステルを得た。得られたポリエステルを押出し機で295℃にてシート化し、140℃で縦方向に2.5倍延伸し、135℃で横方向に4.2倍延伸した後、210℃で熱処理を行い、厚さ9μmの複合酸化物コロイド粒子を含有するポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに良好であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて少なく、ポリエステルとの密着性は良好であった。

#### 実施例 7

参考例7で得られた $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 複合酸化物ゾル0.2部とε-カプロラクタム100部とをオートクレーブに仕込み、攪拌しながら徐々に昇温する。常圧、260℃で更に1時間加熱、攪拌し、重縮合反応を進め、相対粘度2.60のポリアミドを得た。このポリアミドを290℃で溶融押出して

シート化した後、75℃で縦方向に3.5倍延伸し、90℃で横方向に3.6倍延伸した後、200℃で熱処理を行い、厚さ15μmの複合酸化物コロイド粒子を含有するポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに良好であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて少なく、ポリアミドとの密着性は良好であった。

#### 実施例 8

参考例 8 で得られた  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  複合酸化物ゾル 0.15 部を用い、実施例 6 と同様にして複合酸化物コロイド粒子を含有するポリエステルおよびポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに良好であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて少なく、ポリエステルとの密着性は良好であった。

#### 比較例 1

実施例 1 において、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  複合酸化物ゾルの代わりに市販のエチレングリコールを分散媒とするシリカゾル（触媒化成工業製、OSCAL-2725、シリカ濃度 20 重量%、平均粒子径 500 nm）0.05 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、シリカコロイド粒子を含有するポリエステルおよびポリエステルフィルムを得た。

得られたフィルムは滑り性、耐摩耗性および透明性ともに不良であり、コロイド粒子の界面周辺にはボイドが極めて多く、ポリエステルとの密着性は不良であった。

表 4

	フィルム	含有量	ヘーズ	滑り性	表面粗さ	分散性	ボイド
	種類	(wt%)	(%)	( $\mu$ S)	( $\mu$ m)		
実施例 1	P E T	0.1	0.6	1.3	0.004	○	◎
実施例 2	P E T	0.2	0.6	1.5	0.002	○	◎
実施例 3	P E T	0.05	0.4	0.9	0.007	○	◎
実施例 4	P E N	0.4	0.1	1.9	0.001	△	◎
実施例 5	P E N	0.2	0.6	1.6	0.002	○	◎
実施例 6	P E N	0.3	0.5	1.6	0.001	○	◎
実施例 7	P A	0.2	0.7	1.3	0.004	○	◎
実施例 8	P E N	0.15	0.5	1.3	0.004	○	◎
比較例 1	P E T	0.05	4.2	1.1	0.007	△	×

#### 産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、含有される複合酸化物コロイド粒子と熱可塑性樹脂との屈折率の差が小さく、コロイド粒子の内部に該樹脂が混入し、粒子が傾斜的な屈折率を有する特異的な性質を有するため、ヘーズが小さく透明性に優れている。また、コロイド粒子と樹脂との密着性および親和性が優れているので、ボイドの生成が少なく、滑り性と耐摩耗性に優れている。従って、磁気テープ、コンデンサー、写真フィルム、粘着テープ、電気絶縁材料、包装材料、ハードディスク、フレキシブルディスク、プリント回路基板、製版材料、印刷材料、導電性フィルム、建築材料等の用途に好適である。

本発明に係る熱可塑性樹脂フィルムの製造方法は、前記透明性、滑り性、耐摩耗性に優れた配向および／または無配向熱可塑性樹脂フィルムを提供するもので

あり、複合酸化物コロイド粒子分散ゾルの製造過程においてpH調整を不要として、当該ゾルの製造作業を容易なものとすると共に、複合酸化物コロイド粒子をゾル状態で熱可塑性樹脂中に添加することができるので、全体の製造プロセスとしても簡易である。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記不等式〔I〕を満足するシリカとシリカ以外の無機酸化物の1種または2種以上とからなる複合酸化物微粒子を0.005～20重量%含有することを特徴とする熱可塑性樹脂フィルム。（但し、式〔I〕中、Sは複合酸化物微粒子の比表面積を、Dpは該微粒子の平均粒子径を、SGは該微粒子の真比重を表す。）

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} \geq 7200 / [Dp(\text{nm}) \times SG] \cdots \text{〔I〕}$$

2. 前記熱可塑性樹脂フィルムがポリエステルフィルムである請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂フィルム。

3. 前記熱可塑性樹脂フィルムのヘーズが5%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性樹脂フィルム。

4. アルカリ金属、アンモニウムまたは有機塩基の珪酸塩と、アルカリ可溶の無機化合物とを、pH9以上のアルカリ溶液中に同時に添加し、この反応液のpHを制御せずに複合酸化物微粒子を生成させて得られたゾルを、熱可塑性樹脂および／またはその反応系に添加してフィルム加工することを特徴とする熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

5. 前記pH9以上のアルカリ溶液中に、シード粒子を分散させたことを特徴とする請求の範囲第4項記載の熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

6. 前記複合酸化物微粒子から、珪素と酸素以外の元素の一部を除去して得られた微粒子が分散したゾルを、熱可塑性樹脂および／またはその反応系に添加することを特徴とする請求の範囲第4項または第5項記載の熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01093

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08J5/18, C08K3/34//B29C55/02, G11B5/704

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08J5/18, C08K3/34, B29C55/02, G11B5/704

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1955 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-170943, A (Teijin Ltd.), July 9, 1993 (09. 07. 93), Table 1, lines 2 to 12, column 1 (Family: none)	1, 2
A	JP, 6-65403, A (Toyobo Co., Ltd., Nippon Magfan K.K.), March 8, 1994 (08. 03. 94), Lines 2 to 21, column 1, lines 14 to 23, column 4 (Family: none)	1 - 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 18, 1995 (18. 08. 95)

Date of mailing of the international search report

September 5, 1995 (05. 09. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C08J5/18, C08K3/34//B29C55/02, G11B5/704		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C08J5/18, C08K3/34, B29C55/02, G11B5/704		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1955-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-170943, A (帝人株式会社), 9. 7月. 1993 (09. 07. 93), 第1欄第2-12行, 表1 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP, 6-65403, A (東洋紡績株式会社, 株式会社 日本 マグファン), 8. 3月. 1994 (08. 03. 94), 第1欄第2-21行, 第4欄第14-23行 (ファミリーなし)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
18. 08. 95		05.09.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 綿谷晶廣 電話番号 03-3581-1101 内線 3430